

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP97/04004

18.12.97

REC'D 20 FEB 1998

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1996年12月28日

出 願 番 号

Application Number:

平成 8年特許願第357801号

出 願 人

Applicant (s):

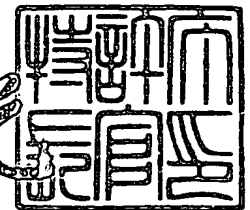
イビデン株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1998年 2月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

荒井 寿光



出証番号 出証特平10-3003264

【書類名】 特許願

【整理番号】 P961228-1N

【提出日】 平成 8年12月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05K 1/00

【発明の名称】 多層プリント配線板およびその製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

    【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社内

    【氏名】 浅井 元雄

【特許出願人】

    【識別番号】 000000158

    【氏名又は名称】 イビデン株式会社

    【代表者】 遠藤 優

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多層プリント配線板およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導体回路が設けられた基板上に層間絶縁層が形成された多層プリント配線板において、

前記導体回路は、無電解めっき膜と電解めっき膜からなり、

該導体回路は、その表面の少なくとも一部に粗化層を設けてなるとともに粗化層表面をイオン化傾向が銅より大きくチタン以下である金属層もしくは貴金属層にて被覆したことを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項2】 前記導体回路は、その側面の少なくとも一部に粗化層を設けてなる請求項1に記載の多層プリント配線板。

【請求項3】 前記粗化層は、銅-ニッケル-リンの合金めっきからなる請求項1に記載の多層プリント配線板。

【請求項4】 基板上に無電解めっきを施した後、めっきレジストを設け、電解めっきを施し、ついで、めっきレジストを除去後、エッチング処理して無電解めっき膜と電解めっき膜からなる導体回路を設け、さらに、導体回路表面の少なくとも一部に粗化層を形成するとともに、粗化層表面をイオン化傾向が銅より大きくチタン以下である金属層もしくは貴金属層にて被覆した後、層間絶縁層を設けることを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項5】 前記粗化層は、銅-ニッケル-リンの合金めっきにより形成される請求項4に記載の多層プリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多層プリント配線板とその製造方法に関し、特にはピール強度の低下を招くことなく、ヒートサイクル時におけるクラックの発生を抑制し、また層間絶縁層を粗化した場合に発生する導体回路の溶解を防止できる多層プリント配線板とその製造方法に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

近年、多層配線基板の高密度化という要請から、いわゆるビルドアップ多層配線基板が注目されている。このビルドアップ多層配線基板は、例えば特公平4-55555号公報に開示されているような方法により製造される。即ち、コア基板上に、感光性の無電解めっき用接着剤からなる絶縁材を塗布し、これを乾燥したのち露光現像することにより、バイアホール用開口を有する層間絶縁材層を形成する。次いで、この層間絶縁材層の表面を酸化剤等による処理にて粗化したのち、その粗化面にめっきレジストを設け、その後、レジスト非形成部分に無電解めっきを施してバイアホールを含む導体回路パターンを形成する。そして、このような工程を複数回繰り返すことにより、多層化したビルドアップ配線基板が得られるのである。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような多層プリント配線板では、導体回路はめっきレジストの非形成部分に設けられ、めっきレジストは内層にそのまま残存する。

ICチップ等を搭載すると、ヒートサイクル時にICチップと樹脂絶縁層との熱膨張率の差により、基板が反り、めっきレジストと導体回路間の密着がないことから、これらの境界部分に応力が集中してこの境界部分に接触する層間絶縁層にクラックが発生してしまう。

また、層間絶縁層を粗化処理すると局部電極反応により導体回路表面が溶解してしまうという問題が見られた。

本発明は、従来技術が抱える問題を解消するためになされたものである。その目的は、他の特性、特にピール強度の低下を招かず、ヒートサイクル時に発生するクラックを防止し、また局部電極反応により導体回路表面が溶解することを防止することにある。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の要旨構成は以下のとおりである。

①導体回路が設けられた基板上に層間絶縁層が形成された多層プリント配線板に

において、

前記導体回路は、無電解めっき膜と電解めっき膜からなり、

該導体回路は、その表面の少なくとも一部に粗化層を設けてなるとともに粗化層表面をイオン化傾向が銅より大きくチタン以下である金属層もしくは貴金属層にて被覆したことを特徴とする多層プリント配線板。

【0005】

②①の配線板において、前記導体回路は、その側面の少なくとも一部に粗化層を設けてなる。

③①の粗化層は、銅-ニッケル-リンの合金めっきからなる多層プリント配線板

【0006】

④基板上に無電解めっきを施した後、めっきレジストを設け、電解めっきを施し、ついで、めっきレジストを除去後、エッチング処理して無電解めっき膜と電解めっき膜からなる導体回路を設け、さらに、導体回路表面の少なくとも一部に粗化層を形成するとともに、粗化層表面をイオン化傾向が銅より大きくチタン以下である金属層もしくは貴金属層にて被覆した後、層間絶縁層を設けることを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

⑤④の粗化層は、銅-ニッケル-リンの合金めっきにより形成される。

【0007】

本発明のプリント配線板は、導体回路が形成された配線基板に層間絶縁層が形成された多層プリント配線板において、

前記導体回路は、無電解めっき膜と電解めっき膜からなり、

該導体回路は、その表面の少なくとも一部に粗化層を設けてなることを特徴とする。

【0008】

導体回路が電解めっき膜と無電解めっき膜が構成され、より内層側に、無電解めっき膜が形成され、より外層側に電解めっき膜が形成されている（図18、図19の拡大図参照）。電解めっき膜は無電解めっき膜より柔らかく展性に富み、このため、ヒートサイクル時に基板にそりが発生しても、層間樹脂絶縁層の寸法

変化に導体回路が追従でき、また導体回路には粗化層が設けられているため、層間樹脂絶縁層と強固に密着し、層間樹脂絶縁層の寸法変化に導体回路がより追従しやすくなっている。

【0009】

このため、ICチップを搭載し、 $-55^{\circ}\text{C}\sim 125^{\circ}\text{C}$ のヒートサイクル試験を行った場合でも導体回路を起点とする層間樹脂絶縁層のクラックの発生を抑制でき、また剥離も見られない。

さらに、より内層側に電解めっき膜よりも硬い無電解めっき膜を形成しているため、ピール強度を低下させることがない。

【0010】

ピール強度は、導体回路の内層側の層間絶縁層と接触する側（後述する無電解めっき用接着剤を層間絶縁剤として採用した場合には、粗化面に接触する部分）の硬さが硬い程大きくなるためである。

また、本願発明の製造方法によれば、このような多層プリント配線板を容易に製造することができる。

【0011】

なお、特開平6-283860号公報によれば、内層のめっきレジストを除去して、無電解めっき膜からなる導体回路表面に銅-ニッケル-リンからなる粗化層を設け、層間剥離を防止する技術が開示されているが、実際にICチップを搭載し、ヒートサイクル試験を行った場合に発生するクラックについては全く着目しておらず、また導体回路は無電解めっき膜のみを開示しており、追試を行ったところ（比較例参照） $-55^{\circ}\text{C}\sim 125^{\circ}\text{C}$ のヒートサイクルに対して1000回程度であれば、クラックの発生はみられないが、これを超えるとクラックの発生が観察される。それゆえ本願発明とは全く異なるものである。

【0012】

本願発明における前記粗化層は、エッチング処理、研磨処理、酸化処理、酸化還元処理により形成された銅の粗化面又もしくはめっき被膜により形成された粗化面であることが望ましい。

特に粗化層は、銅-ニッケル-リンからなる合金層であることが望ましい。

【0013】

前記合金層は針状結晶層であり、ソルダーレジスト層との密着性に優れるからである。また、この合金層上にはんだ体を形成しても電気導電率には大きな変化がなく、金属パッドの上にもはんだ体を形成できるからである。

前記合金層の組成は、銅、ニッケル、リンの割合で、それぞれ90～96wt%、1～5wt%、0.5～2wt%であることが望ましい。これらの組成割合のときに、針状の構造を有するからである。

【0014】

なお、針状結晶を形成できるCu-Ni-Pの組成を三成分系の三角図（図18）に示す。 $(Cu, Ni, P) = (100, 0, 0)$ 、 $(90, 10, 0)$ 、 $(90, 0, 10)$ で囲まれる範囲がよい。

【0015】

前記酸化処理は、亜塩素酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、リン酸ナトリウムからなる酸化剤の溶液が望ましい。

また、酸化還元処理は、上記酸化処理の後、水酸化ナトリウムと水素化ホウ素ナトリウムの溶液に浸漬して行う。

【0016】

前記粗化層は、1～5  $\mu m$ がよい。厚すぎると粗化層自体が損傷、剥離しやすく、薄すぎると密着性が低下するからである。

【0017】

本願発明におけるイオン化傾向が銅より大きくチタン以下である金属は、チタン、アルミニウム、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛、ビスマスから選ばれる少なくとも1種である。

貴金属は、金、銀、白金、パラジウムである。

これらの金属層は粗化層を被覆し、層間絶縁層を粗化処理しても局部電極反応を防止して導体回路の溶解を防止する。

これらの金属の厚さは0.1～2  $\mu m$ がよい。

これらの金属のうち、スズがよい。スズは無電解置換めっきにより薄い層を形成でき、粗化層に追従できるため有利である。

前記無電解めっき膜の厚さは、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ がよい。厚すぎると層間樹脂絶縁層との追従性が低下し、逆に薄すぎるとピール強度の低下を招き、また電解めっきを施す場合、抵抗値が大きくなり、めっき膜の厚さにバラツキが発生してしまうからである。

【0018】

また、前記電解めっき膜の厚さは、 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ がよい。厚すぎるとピール強度の低下を招き、薄すぎると層間樹脂絶縁層との追従性が低下するからである。

【0019】

本願発明では、少なくとも側面に粗化層が形成されていることが望ましい。ヒートサイクルにより層間樹脂絶縁層に生じるクラックは、導体回路側面と樹脂絶縁層との密着不良に起因するからである。

【0020】

本発明では、上記配線基板を構成する層間樹脂絶縁層として無電解めっき用接着剤を用いることが望ましい。この無電解めっき用接着剤は、硬化処理された酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が、酸あるいは酸化剤に難溶性の未硬化の耐熱性樹脂中に分散されてなるものが最適である。

酸、酸化剤で処理することにより、耐熱性樹脂粒子が溶解除去されて、表面に蛸つば状のアンカーからなる粗化面を形成できる。

【0021】

上記無電解めっき用接着剤において、特に硬化処理された前記耐熱性樹脂粒子としては、①平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末、②平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末を凝集させた凝集粒子、③平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性粉末樹脂粉末と平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末との混合物、④平均粒径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末の表面に平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末または無機粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる疑似粒子、から選ばれるいずれか少なくとも1種を用いることが望ましい。これらは、より複雑なアンカーを形成できるからである。

【0022】



次に、本発明にかかるプリント配線板を製造する方法について説明する。

(1) まず、コア基板の表面に内層銅パターンを形成した配線基板を作製する。

このコア基板への銅パターンの形成は、銅張積層板をエッチングして行うか、あるいは、ガラスエポキシ基板やポリイミド基板、セラミック基板、金属基板などの基板に無電解めっき用接着剤層を形成し、この接着剤層表面を粗化して粗化面とし、ここに無電解めっきを施して行う方法がある。

#### 【0023】

さらに必要に応じて、上記配線基板表面に銅-ニッケル-リンからなる粗化層を形成する。

粗化層は、無電解めっきにより形成される。めっき液組成としては、銅イオン濃度、ニッケルイオン濃度、次亜リン酸イオン濃度は、それぞれ  $2.2 \times 10^{-2} \sim 4.1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 、 $2.2 \times 10^{-3} \sim 4.1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、 $0.20 \sim 0.25 \text{ mol/l}$  であることが望ましい。

この範囲で析出する被膜の結晶構造は針状構造になるため、アンカー効果に優れるからである。無電解めっき浴には上記化合物に加えて錯化剤や添加剤を加えてもよい。

#### 【0024】

粗化層の形成方法としては、この他に前述した酸化-還元処理、銅表面を粒界に沿ってエッチングして粗化面を形成する方法などがある。

なお、コア基板には、スルーホールが形成され、このスルーホールを介して表面と裏面の配線層を電氣的に接続することができる。

また、スルーホールおよびコア基板の導体回路間には樹脂が充填されて、平滑性を確保してもよい(図1～図4)。

#### 【0025】

(2) 次に、前記(1)で作製した配線基板の上に、層間樹脂絶縁層を形成する。特に本発明では、層間樹脂絶縁材として前述した無電解めっき用接着剤を用いることが望ましい(図5)。

#### 【0026】

(3) 形成した無電解めっき用接着剤層を乾燥した後、必要に応じてバイアホー

ル形成用開口を設ける。感光性樹脂の場合は、露光、現像してから熱硬化することにより、また、熱硬化性樹脂の場合は、熱硬化したのちレーザー加工することにより、前記接着剤層にバイアホール形成用の開口部を設ける（図6）。

【0027】

(4) 次に、硬化した前記接着剤層の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を酸あるいは酸化剤によって溶解除去し、接着剤層表面を粗化处理する（図7）。

ここで、上記酸としては、リン酸、塩酸、硫酸、あるいは蟻酸や酢酸などの有機酸があるが、特に有機酸を用いることが望ましい。粗化处理した場合に、バイアホールから露出する金属導体層を腐食させにくいからである。

一方、上記酸化剤としては、クロム酸、過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウムなど）を用いることが望ましい。

【0028】

(5) 次に、接着剤層表面を粗化した配線基板に触媒核を付与する。

触媒核の付与には、貴金属イオンや貴金属コロイドなどを用いることが望ましく、一般的には、塩化パラジウムやパラジウムコロイドを使用する。なお、触媒核を固定するために加熱処理を行うことが望ましい。このような触媒核としてはパラジウムがよい。

【0029】

(6) 次に、無電解めっき用接着剤表面に無電解めっきを施し、粗化面全面に無電解めっき膜を形成する（図8）。無電解めっき膜の厚みは1～5 $\mu$ m、より望ましくは2～3 $\mu$ mである。

つぎに、無電解めっき膜上にめっきレジストを形成する（図9）。

めっきレジスト組成物としては、特にクレゾールノボラックやフェノールノボラック型エポキシ樹脂のアクリレートとイミダゾール硬化剤からなる組成物を用いることが望ましいが、他に市販品を使用することもできる。

【0030】

(7) 次に、めっきレジスト非形成部に電解めっきを施し、導体回路、ならびにバイアホールを形成する（図10）。

ここで、上記無電解めっきとしては、銅めっきを用いることが望ましい。

【0031】

(8) さらに、めっきレジストを除去した後、硫酸と過酸化水素の混合液や過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどのエッチング液で無電解めっき膜を溶解除去して、独立した導体回路とする(図11)。

【0032】

(9) 次に導体回路の表面に粗化層を形成する(図12)。粗化層の形成方法としては、エッチング処理、研磨処理、酸化還元処理、めっき処理がある。酸化還元処理は、 $\text{NaOH}$  (10 g/l)、 $\text{NaClO}_2$  (40 g/l)、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (6 g/l) を酸化浴(黒化浴)、 $\text{NaOH}$  (10 g/l)、 $\text{NaBH}_4$  (5 g/l) を還元浴とする。

また、銅-ニッケル-リン合金層による粗化層を形成する場合は無電解めっきにより析出させる。

【0033】

この合金の無電解めっき液としては、硫酸銅1~40 g/l、硫酸ニッケル0.1~6.0 g/l、クエン酸10~20 g/l、次亜リン酸塩10~100 g/l、ホウ酸10~40 g/l、界面活性剤0.01~10 g/l からなる液組成のめっき浴を用いることが望ましい。

さらにこの粗化層表面をイオン化傾向が銅より大きくチタン以下である金属層もしくは貴金属層にて被覆する。

スズの場合は、ホウフッ化スズ-チオ尿素、塩化スズ-チオ尿素液を使用する。 $\text{Cu-Sn}$  の置換反応により0.1~2  $\mu\text{m}$  程度のSn層が形成される。

貴金属の場合は、スパッタや蒸着などの方法が採用できる。

【0034】

(10) 次に、この基板上に層間樹脂絶縁層として、無電解めっき用接着剤層を形成する(図13)。

(11) さらに、(3)~(8)の工程を繰り返してさらに上層の導体回路を設ける(図14~17)。

【0035】

(12) 次に、ソルダーレジスト組成物の塗膜を乾燥し、この塗膜に、開口部を

描画したフォトマスクフィルムを載置して露光、現像処理することにより、導体回路のうちパッド部分を露出させた開口部を形成する。ここで、前記開口部の開口径は、パッドの径よりも大きくすることができ、パッドを完全に露出させてもよい。

【0036】

(11) 次に、前記開口部から露出した前記パッド部上に「ニッケル—金」の金属層を形成する。

【0037】

(12) 次に、前記開口部から露出した前記パッド部上にはんだ体を供給する。

はんだ体の供給方法としては、はんだ転写法や印刷法を用いることができる。ここで、はんだ転写法は、プリプレグにはんだ箔を貼合し、このはんだ箔を開口部分に相当する箇所のみを残してエッチングすることによりはんだパターンを形成してはんだキャリアフィルムとし、このはんだキャリアフィルムを、基板のソルダーレジスト開口部分にフラックスを塗布した後、はんだパターンがパッドに接触するように積層し、これを加熱して転写する方法である。一方、印刷法は、パッドに相当する箇所に貫通孔を設けたメタルマスクを基板に載置し、はんだペーストを印刷して加熱処理する方法である。

【0038】

【実施例】

(実施例1)

(1) 厚さ0.6mmのガラスエポキシ樹脂またはBT（ビスマレイミドトリアジン）樹脂からなる基板1の両面に18 $\mu$ mの銅箔がラミネートされてなる銅張積層板を出発材料とした。この銅張積層板の銅箔を常法に従いパターン状にエッチング、穴明け、無電解めっきを施すことにより、基板の両面に内層銅パターンとスルーホールを形成した。

さらに、導体回路間、スルーホール内にビスフェノールF型エポキシ樹脂を充填した。

【0039】

(2) 前記(1)で内層銅パターンを形成した基板を水洗いし、乾燥した後、そ

の基板を酸性脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅 8 g/l、硫酸ニッケル 0.6 g/l、クエン酸 15 g/l、次亜リン酸ナトリウム 29 g/l、ホウ酸 31 g/l、界面活性剤 0.1 g/l、pH=9 からなる無電解めっき浴にてめっきを施し、銅導体回路の全表面にCu-Ni-P合金の厚さ 2.5  $\mu$ mの粗化層 5（凹凸層）を形成した。

【0040】

(3) DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を70重量部、ポリエーテルスルホン（PES）30重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）4重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート（東亜合成製、商品名：アロニックスM325）10重量部、光開始剤としてのベンゾフェノン（関東化学製）5重量部、光増感剤としてのミヒラーケトン（関東化学製）0.5重量部、さらにこの混合物に対してエポキシ樹脂粒子の平均粒径 5.5  $\mu$ mのものを35重量部、平均粒径 0.5  $\mu$ mのものを5重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリドン）を添加しながら混合し、ホモディスパー攪拌機で粘度12Pa·sに調整し、続いて3本ロールで混練して感光性接着剤溶液（層間樹脂絶縁材）を得る。

【0041】

(4) 前記(3)で得た感光性接着剤溶液を、前記(2)の処理を終えた基板の両面に、ロールコータを用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、60℃で30分間の乾燥を行い、厚さ60  $\mu$ mの接着剤層 6を形成した。

(5) 前記(4)で接着剤層 6を形成した基板の両面に、バイアホールが描画されたフォトマスクフィルムを載置し、紫外線を照射して露光した。

【0042】

(6) 露光した基板をDMTG（トリエチレングリコールジメチルエーテル）溶液でスプレー現像することにより、接着剤層に 100  $\mu$ m  $\phi$ のバイアホールとなる開口を形成した。さらに、当該基板を超高圧水銀灯にて3000mJ/cm<sup>2</sup>で露光し、100℃で1時間、その後 150℃で5時間にて加熱処理することにより、フォトマスクフ

イルムに相当する寸法精度に優れ、3個集合して形成された開口（バイアホール形成用開口）を有する厚さ $50\mu\text{m}$ の接着剤層を形成した。なお、バイアホールとなる開口には、粗化層を部分的に露出させる。

【0043】

(7) 前記(5)(6)でバイアホール形成用開口を形成した基板を、クロム酸に2分間浸漬し、接着剤層表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去して、当該接着剤層の表面を粗化し、その後、中和溶液（シブレイ社製）に浸漬してから水洗した。

(8) 前記(7)で粗面化处理（粗化深さ $5\mu\text{m}$ ）を行った基板に対し、パラジウム触媒（アトテック製）を付与することにより、接着剤層およびバイアホール用開口の表面に触媒核を付与した。

【0044】

(9) 以下の組成の無電解銅めっき浴中に基板を浸漬して、粗面全体に厚さ $3\mu\text{m}$ の無電解銅めっき膜3を形成した。

無電解めっき液

EDTA	150 g/l
硫酸銅	20 g/l
HCHO	30 ml/l
NaOH	40 g/l
$\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビピリジル	80 mg/l
PEG	0.1 g/l

無電解めっき条件

70℃の液温度で30分

【0045】

(10) 市販の感光性ドライフィルムを無電解銅めっき膜に張り付け、マスクを載置して、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ $15\mu\text{m}$ のめっきレジスト7を設けた。

【0046】

(11) ついで、以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ $15\mu\text{m}$ の電解銅めっ

き膜4を形成した。

電解めっき液

硫酸銅 180 g/l

硫酸銅 80 g/l

添加剤 (アドテックジャパン製 商品名カパラシドGL)

1 ml/l

電解めっき条件

電流密度 1 A/dm<sup>2</sup>

時間 30分

温度 室温

【0047】

(12) めっきレジスト7を5% KOHで剥離除去した後、硫酸と過酸化水素混合液でエッチングを行い、無電解めっき膜3を溶解除去して無電解銅めっき膜と電解銅めっき膜4からなる厚さ18 μmの導体回路 (バイアホールを含む) を形成した。

【0048】

(13) 導体回路を形成した基板を、硫酸銅 8 g/l、硫酸ニッケル 0.6 g/l、クエン酸 15 g/l、次亜リン酸ナトリウム 29 g/l、ホウ酸 31 g/l、界面活性剤 0.1 g/l からなる pH=9 の無電解めっき液に浸漬し、該導体回路の表面に厚さ 3 μm の銅-ニッケル-リンからなる粗化層5を形成した。

粗化層5をEPMA (蛍光X線分析装置) で分析したところ、Cu 98 mol %、Ni 1.5 mol %、P 0.5 mol % の組成比を示した。

ついで、ホウフッ化スズ 0.1 mol/l、チオ尿素 1.0 mol/l、温度 50℃、pH=1.2 の条件で Cu-Sn 置換反応させ、粗化層表面に 0.3 μm の厚さの Sn 層を設けた (Sn 層については図示しない)。

【0049】

(14) (4) ~ (12) の工程を繰り返すことにより、さらに上層の導体回路を形成した。

【0050】

(15) 一方、DMDGに溶解させた60重量%のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製）のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー（分子量4000）を 46.67 g、メチルエチルケトンに溶解させた80重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル製、エピコート1001）15.0 g、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）1.6 g、感光性モノマーである多価アクリルモノマー（日本化薬製、商品名：R604）3 g、同じく多価アクリルモノマー（共栄社化学製、商品名：DPE6A）1.5 g、分散系消泡剤（サンノブコ社製、商品名：S-65）0.71 gを混合し、さらにこの混合物に対して光開始剤としてのベンゾフェノン（関東化学製）を2 g、光増感剤としてのミヒラーケトン（関東化学製）を0.2 g加えて、粘度を25℃で 2.0Pa・sに調整したソルダーレジスト組成物を得た。

なお、粘度測定は、B型粘度計（東京計器、DVL-B型）で 60rpmの場合はローターNo.4、6 rpm の場合はローターNo.3によった。

【0051】

(16) 基板にソルダーレジスト組成物を20 $\mu$ mの厚さで塗布した。

(17) 次いで、70℃で20分間、70℃で30分間の乾燥処理を行った後、1000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線で露光し、DMTG現像処理した。

さらに、80℃で1時間、100℃で1時間、120℃で1時間、150℃で3時間の条件で加熱処理し、パッド部分が開口した（開口径 200 $\mu$ m）ソルダーレジスト層（厚み20 $\mu$ m）を形成した。

【0052】

(18) 次に、ソルダーレジスト層を形成した基板を、塩化ニッケル30 g/l、次亜リン酸ナトリウム10 g/l、クエン酸ナトリウム10 g/lからなるpH=5の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開口部に厚さ5 $\mu$ mのニッケルめっき層13を形成した。さらに、その基板を、シアン化金カリウム2 g/l、塩化アンモニウム75 g/l、クエン酸ナトリウム50 g/l、次亜リン酸ナトリウム10 g/lからなる無電解金めっき液に93℃の条件で23秒間浸漬して、ニッケルめっき層13上に厚さ0.03 $\mu$ mの金めっき層を形成した。

【0053】



(19)そして、ソルダーレジスト層の開口部に、はんだペーストを印刷して 200℃でリフローすることによりはんだバンプを形成し、はんだバンプを有するプリント配線板を製造した。

【0054】

(実施例2)

基本的に実施例1と同様であるが、粗化をエッチングにより行った。エッチング液は、メック社製の「デュラボンド」なる商品名のものを使用した。

また、厚さ0.5 $\mu$ mのAu層を粗化層5表面にスパッタ処理した。

【0055】

(比較例)

実施例1の(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)の処理後、ドライフィルムフォトリソレジストをラミネートするとともに、露光、現像処理により、めっきレジストを形成した。ついで、実施例1の(9)を実施後、(12)の工程と同様にしてめっきレジストを剥離し、(13)の処理を行い導体回路の全表面を粗化し、さらに、同様に層間樹脂絶縁層、粗化、めっきレジストの形成、無電解銅めっきを施し、めっきレジストの剥離後、実施例1の、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)の処理により、はんだバンプを有するプリント配線板を製造した。

【0056】

実施例、比較例で製造されたプリント配線板につき、ICチップを実装し、-55℃で15分、常温10分、125℃で15分でヒートサイクル試験を1000回、および2000回実施した。

実施例、比較例についてクラックの発生を走査型電子顕微鏡で確認した。また、ピール強度も測定した。ピール強度は、JIS-C-6481に従った。

【0057】

【表 1】

	1000回	2000回	ピール強度
実施例1	無し	無し	0.6 kg/cm
実施例2	無し	無し	0.6 kg/cm
比較例	無し	有り	0.6 kg/cm

【0058】

【発明の効果】

以上説明したように本発明のプリント配線板によれば、ヒートサイクル時におけるクラックの発生を防止して接続信頼性を向上させることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】～【図17】

発明にかかる多層プリント配線板の製造工程図である。

【図18】

発明にかかる多層プリント配線板の構造拡大図である。

【図19】

発明にかかる多層プリント配線板の構造拡大図である。

【図20】

銅-ニッケル-リンの粗化層の組成を表す三角図

【符号の説明】

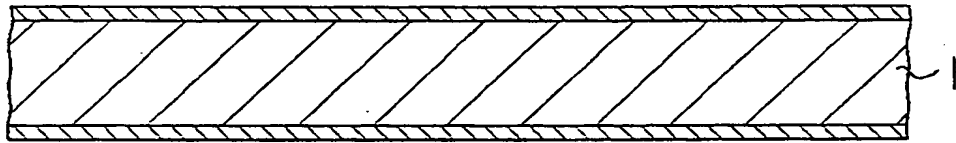
- 1 基板
- 2 第1層導体回路
- 3 無電解銅めっき膜
- 4 電解銅めっき膜

- 5 粗化層
- 6 層間樹脂絶縁層（無電解めっき用接着剤層）
- 7 めっきレジスト

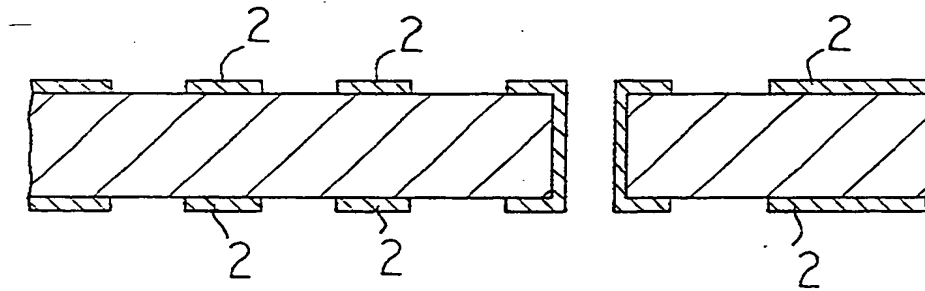
【書類名】

図面

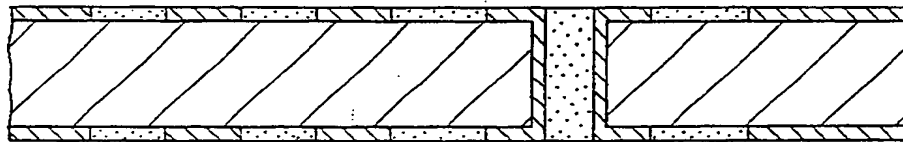
【図1】



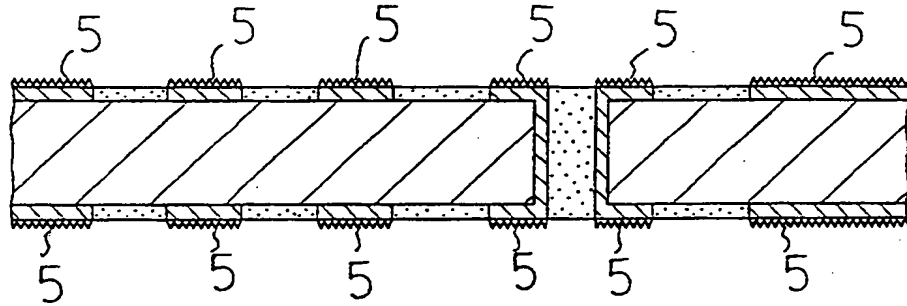
【図2】



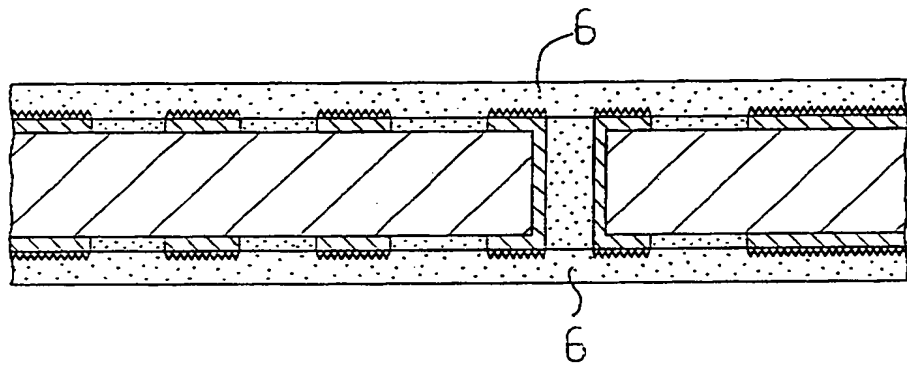
【図3】



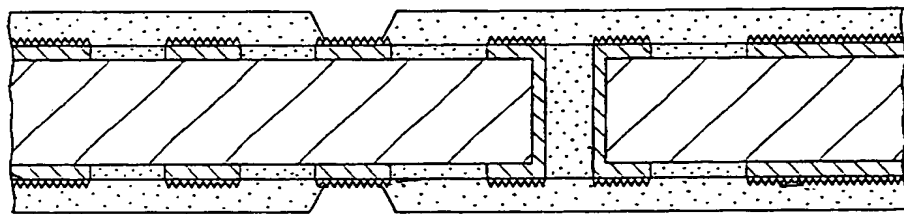
【図4】



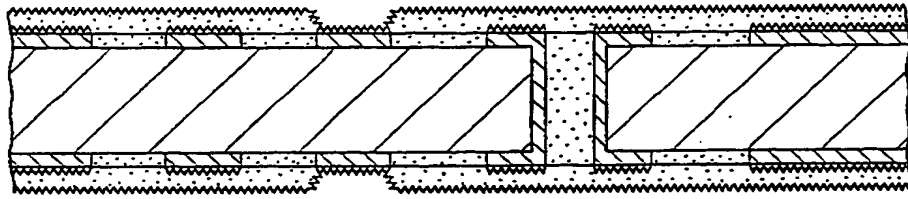
【図5】



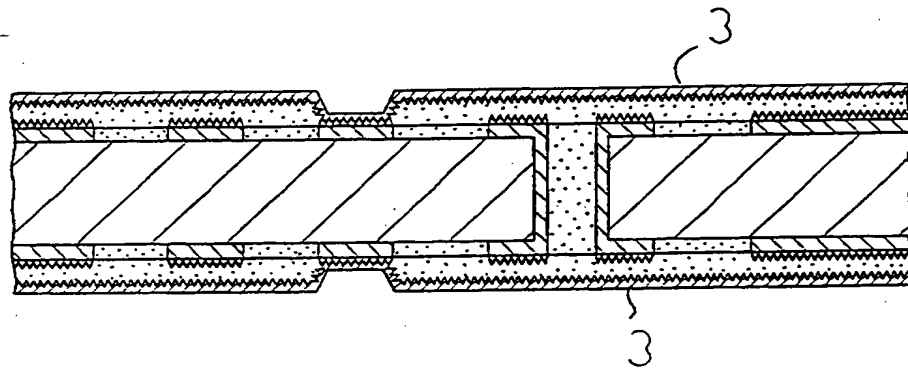
【図6】



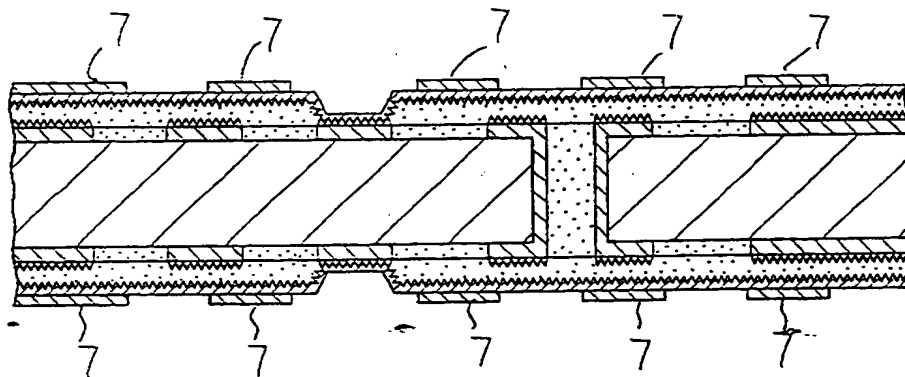
【図7】



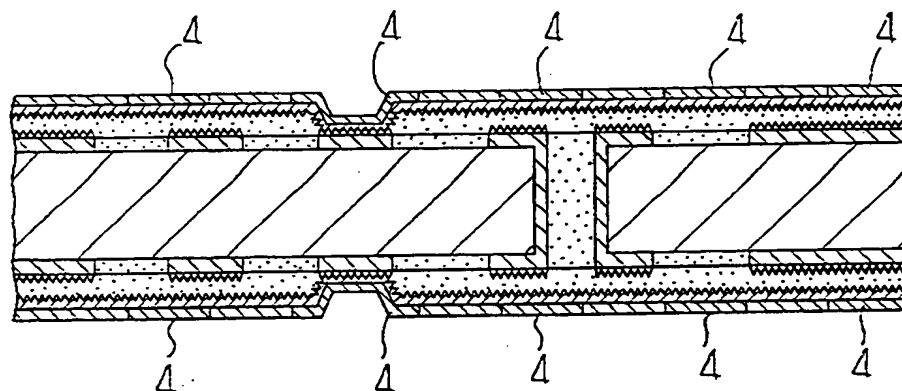
【図8】



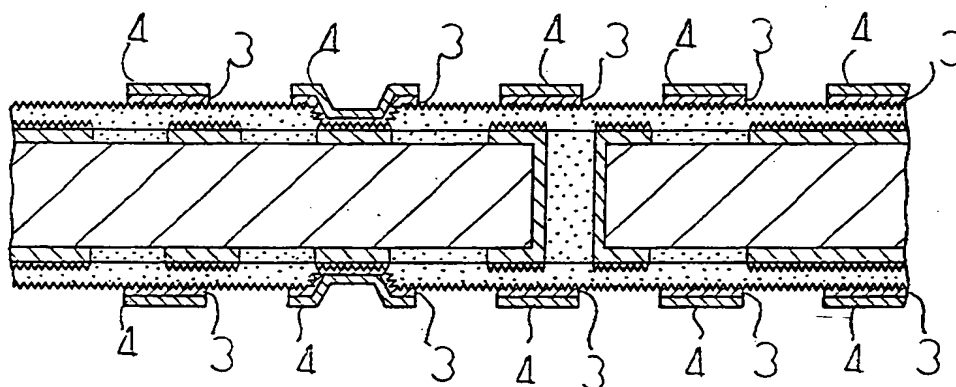
【図9】



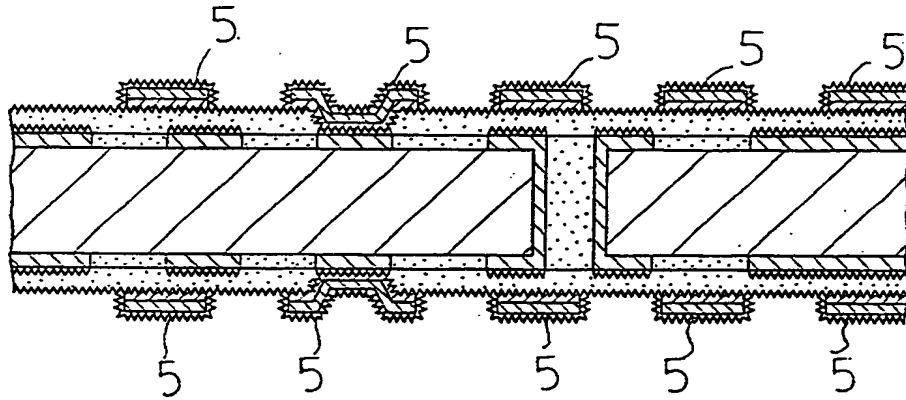
【図10】



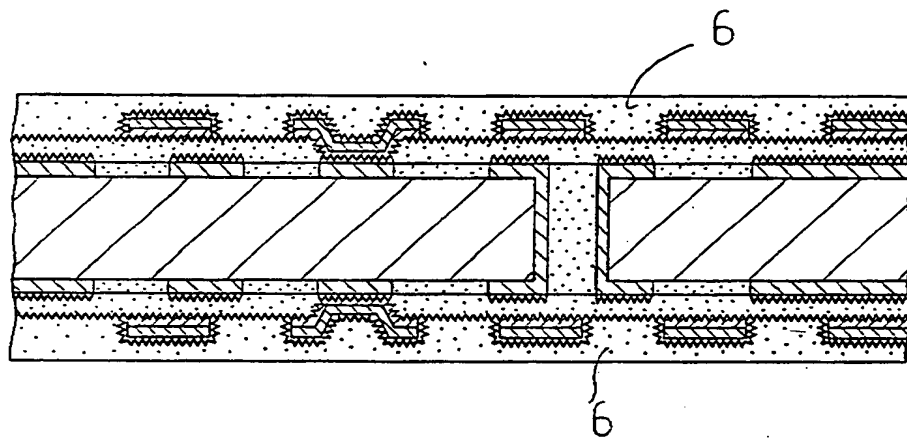
【図11】



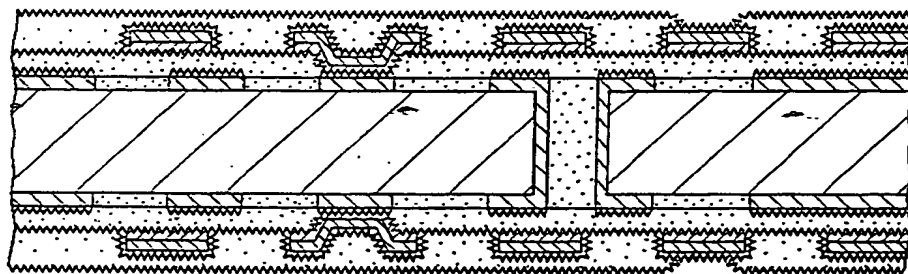
【図12】



【図13】

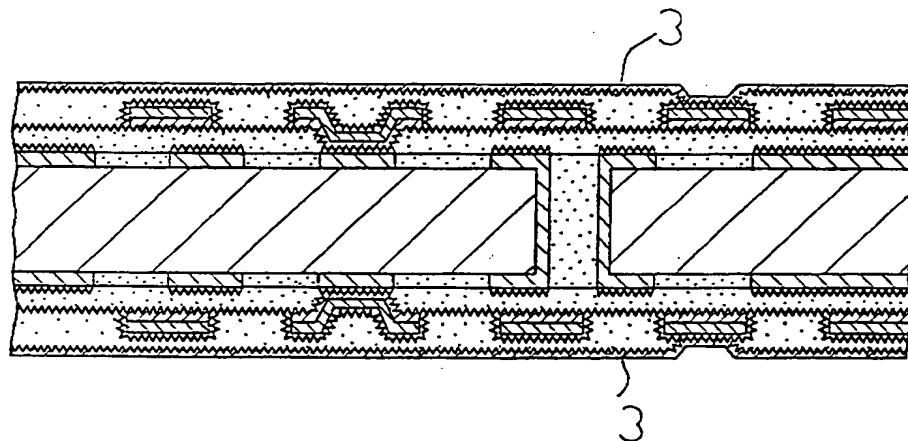


【図14】

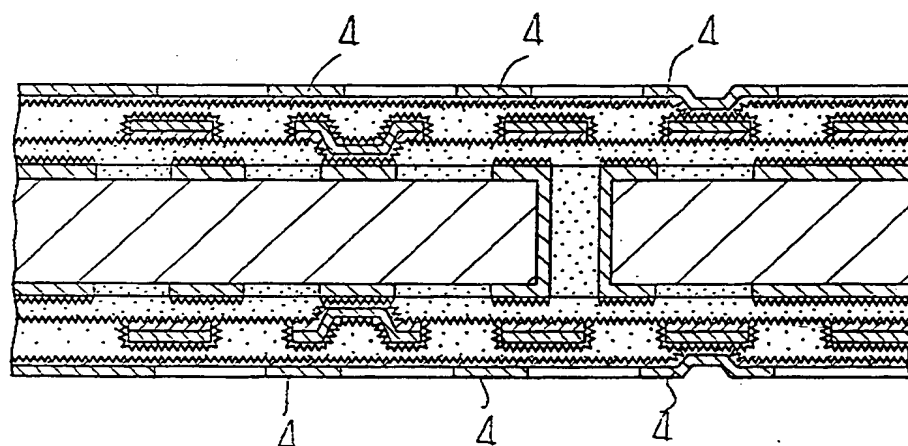




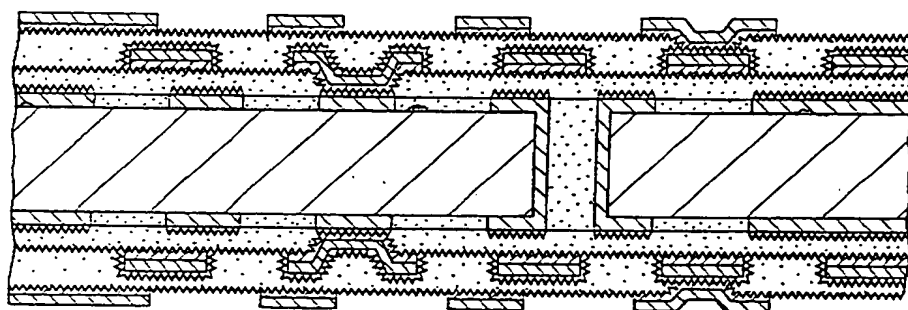
【図15】



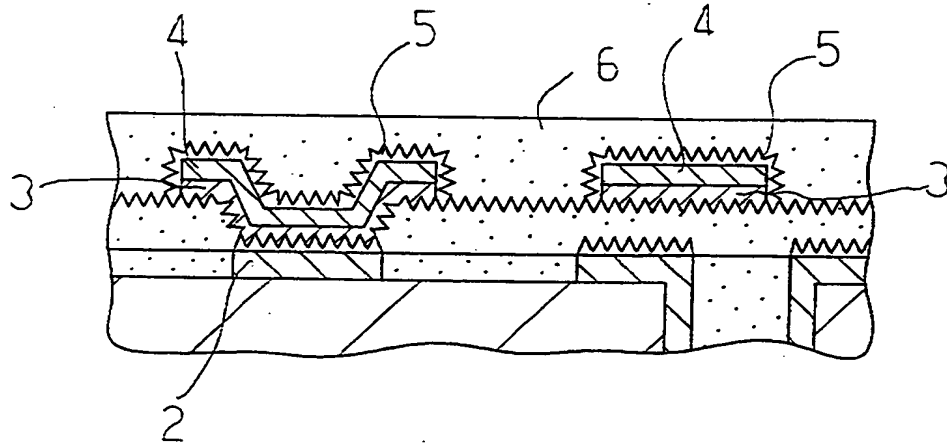
【図16】



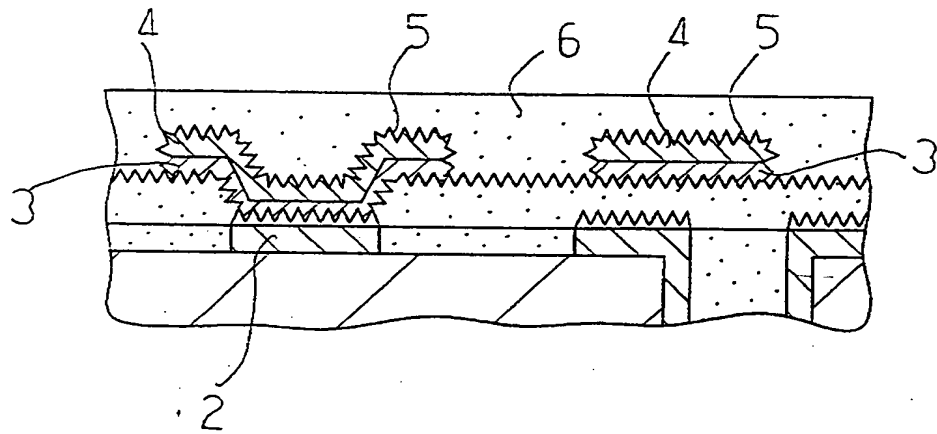
【図17】



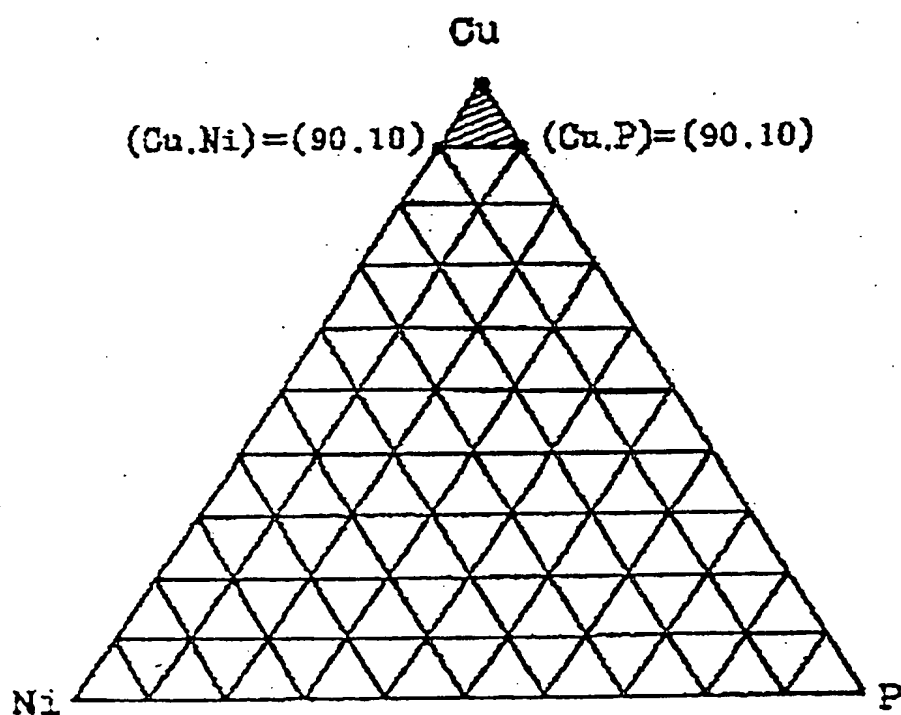
【図18】



【図19】



【図20】



【書類名】 要約書

【課題】 ヒートサイクルに起因するクラックを防止する。

【解決手段】 導体回路を無電解めっき膜と電解めっき膜で構成し、導体回路表面の少なくとも一部に粗化層を設け、さらにその粗化層をSnなどの金属で被覆する。

【選択図】 図18

特平 8-357801

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】 申請人  
【識別番号】 000000158  
【住所又は居所】 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地  
【氏名又は名称】 イビデン株式会社

特平 8-357801

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000158]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
氏 名	イビデン株式会社